

GROWING METHOD FOR SILICON CRYSTAL

Patent Number: JP8259380
Publication date: 1996-10-08
Inventor(s): KAKIMOTO KOICHI;; RI KIYOUU;; HIBIYA TAKETOSHI;; MUKAI KUSUHIRO
Applicant(s): NEC CORP
Requested Patent: ☐ JP8259380
Application Number: JP19950064065 19950323
Priority Number(s):
IPC Classification: C30B15/22; C30B13/30; C30B29/06; G01N27/26; G01N27/411; H01L21/208
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a uniform silicon crystal having uniform oxygen concentration in the length direction of crystal growth without variation of oxygen concentration in the crystal wherein generation of a growth fringe is suppressed by measuring oxygen concentration at the place in the melt and performing feedback of the data to a growing condition system such as the rotating number of a crucible.

CONSTITUTION: Oxygen concentration and its variation with time in a silicon melt to be raw material are detected in the time when producing a crystal by an oxygen sensor using a solid electrolyte and resultant measured data are performed in negative feedback control to processing conditions such as the rotation numbers of the crystal and the crucible, the electric power of a heater for heating the crucible, relative positions of the crucible and the heater and an intensity of applied magnetic field. By the process, oxygen concentration in the crystal is automatically controlled to a desired value. As shown in the figure, a difference signal between the oxygen concentration and its observed value is performed in negative feedback to the processing conditions to produce a crystal having a constant oxygen concentration in the crystal growth direction within a desired range. A solid electrolyte such as ZrO₂-CaO is used as the oxygen sensor.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08259380 A**(43) Date of publication of application: **08 . 10 . 96**

(51) Int. Cl

C30B 15/22
C30B 13/30
C30B 29/06
G01N 27/26
G01N 27/411
H01L 21/208

(21) Application number: **07064065**(22) Date of filing: **23 . 03 . 95**(71) Applicant: **NEC CORP**

(72) Inventor: **KAKIMOTO KOICHI**
RI KIYOUU
HIBIYA TAKETOSHI
MUKAI KUSUHIRO

(54) **GROWING METHOD FOR SILICON CRYSTAL**

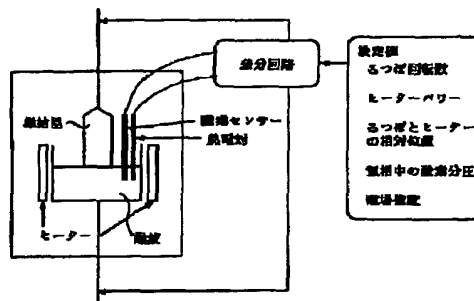
(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a uniform silicon crystal having uniform oxygen concentration in the length direction of crystal growth without variation of oxygen concentration in the crystal wherein generation of a growth fringe is suppressed by measuring oxygen concentration at the place in the melt and performing feedback of the data to a growing condition system such as the rotating number of a crucible.

CONSTITUTION: Oxygen concentration and its variation with time in a silicon melt to be raw material are detected in the time when producing a crystal by an oxygen sensor using a solid electrolyte and resultant measured data are performed in negative feedback control to processing conditions such as the rotation numbers of the crystal and the crucible, the electric power of a heater for heating the crucible, relative positions of the crucible and the heater and an intensity of applied magnetic field. By the process, oxygen concentration in the crystal is automatically controlled to a desired value. As shown in the figure, a difference signal between the oxygen concentration and its observed value is performed in negative feedback to the processing conditions to produce a crystal having a constant oxygen concentration in the crystal growth

direction within a desired range. A solid electrolyte such as ZrO_2 -CaO is used as the oxygen sensor.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-259380

(43) 公開日 平成8年(1996)10月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 15/22			C 3 0 B 15/22	
13/30			13/30	
29/06	5 0 2	7202-4G	29/06	5 0 2 H
		7202-4G		5 0 2 J
G 0 1 N 27/26	3 6 1		G 0 1 N 27/26	3 6 1 G
審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 4 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-64065

(22) 出願日 平成7年(1995)3月23日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 柿本 浩一

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 李 京雨

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 日比谷 孟俊

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

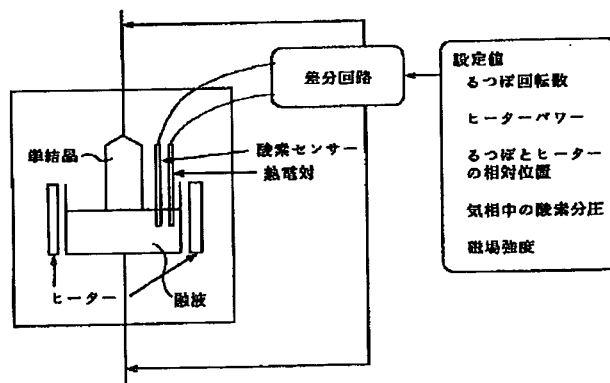
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン結晶成長方法

(57) 【要約】

【目的】 シリコン結晶育成中に融液中の酸素濃度をその場で測定し、結晶成長条件に負帰還をかけることにより、所望の酸素濃度を含むシリコン結晶を育成する。

【構成】 チョクラルスキー法もしくはフローティングゾーン法によるシリコン単結晶の育成において、固体電界質を用いた酸素センサーを用いて融液中の酸素濃度および、その時間的変動を検出し、これによりるつば回転数等の結晶成長操作条件に負帰還制御して、酸素濃度の均一なシリコン結晶を育成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 チョクラルスキー法によるシリコン単結晶の育成時に、固体電界質を用いた酸素センサーによりシリコン融液中の酸素濃度および、前記酸素濃度の時間的変動を検出し、前記酸素濃度と前記時間的変動によりるつば回転数を制御して、前記結晶中の酸素濃度を均一にすることを特徴とするシリコン結晶成長方法。

【請求項2】 チョクラルスキー法によるシリコン単結晶の育成時に、固体電界質を用いた酸素センサーによりシリコン融液中の酸素濃度および、前記酸素濃度の時間的変動を検出し、前記酸素濃度と前記時間的変動によりるつばを加熱するヒーター電力を制御し、るつばである石英の融液への溶解速度を制御することにより、前記結晶中の酸素濃度を均一にすることを特徴とするシリコン結晶成長方法。

【請求項3】 チョクラルスキー法によるシリコン単結晶の育成時に、固体電界質を用いた酸素センサーによりシリコン融液中の酸素濃度および、前記酸素濃度の時間的変動を検出し、前記酸素濃度と前記時間的変動によりるつばと前記るつばを加熱するヒーターの相対位置を制御することにより、前記結晶中の酸素濃度を均一にすることを特徴とするシリコン結晶成長方法。

【請求項4】 チョクラルスキー法もしくはフローティングゾーン法によるシリコン単結晶の育成時に、固体電界質を用いた酸素センサーによりシリコン融液中の酸素濃度および、前記酸素濃度の時間的変動を検出し、前記酸素濃度と前記時間的変動により前記融液に印加する磁場を制御することにより、前記結晶中の酸素濃度を均一にすることを特徴とするシリコン結晶成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、シリコン結晶育成時に結晶中の酸素濃度を制御する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 シリコン単結晶を用いるULSI (Ultra Large Scale Integration) などの超高集積メモリ素子などにおいては、素材であるシリコン結晶の、Fe, Cr, Ni, Cuなどの汚染による素子の歩留まり低下を回避するために、シリコン結晶中に $10^{17}-10^{18}$ atoms/cm³程度の酸素を含有させることが行われている。酸素の供給源はチョクラルスキー法にあってはるつば材である石英 (SiO₂) の溶解により行われる。また、フローティングゾーン法においては、融液と接する酸素を含有する気相より供給される。

【0003】 るつばから育成されるチョクラルスキー法の場合には、結晶成長の進行に伴い、融液と接するるつば壁の面積が減少することからるつば壁の溶解による酸素の供給が減少すること、また、融液の高さが低くなることから対流の状況が変化し酸素の輸送量が変化するこ

とから、結晶育成の開始時と終了時では、シリコン結晶に含まれる酸素の含有量が異なる。

【0004】 このため、従来の技術においては、結晶とるつばの回転数の膨大な組み合わせによる実験結果から経験的に諸条件を決定し、それら多数の結晶引き上げ実験からの経験に基づき、結晶育成の進行に伴いるつばの回転数を増加させるなどして、なるべく結晶中の酸素含有量が一定となるような工夫がなされていた。

【0005】 また、融液の対流が振動流であるために、シリコン融液とシリコン結晶界面での融解中の酸素濃度が振動し、この結果として、結晶中の酸素濃度分布が結晶の育成方向に振動的になるという、いわゆる成長縞の発生の問題があった。

【0006】 成長縞の発生防止に関しては、かなり強い直流磁場の印加により、対流の強度を抑制して結晶を育成する方法が提案されている (特開平1-282184号公報参照)。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 従来の技術においては、適正な結晶中の酸素濃度を得るための諸条件を求めるために、多数の結晶育成実験を行わなければならなかった。

【0008】 本発明はこのような従来の問題点に鑑み、シリコン結晶作成時に融液中の酸素濃度そのものをその場測定し、所望の酸素濃度の結晶を育成できるように結晶育成条件をその場で制御する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、原料となるシリコン融液中の酸素濃度およびその時間的変動を、結晶を作成している時に固体電界質を用いた酸素センサーにより検出し、この測定データを用いて結晶とるつばの回転数、るつば加熱用ヒーター電力、るつばとヒーターとの相対位置、印加磁場強度等の操作条件に負帰還制御する結晶育成方法を提供する。この方法を用いると、シリコン融液中の酸素濃度を結晶育成中にその場測定し、このデータを用いて所望の酸素濃度との差の信号を結晶とるつばの回転数等の上記操作条件に負帰還することにより、自動的に結晶中の酸素濃度を所望の値に制御することが可能となる。

【0010】

【作用】 従来の結晶成長装置では、所望の結晶中の酸素濃度を得るために膨大な数の実験を行う必要があった。本発明では、まず図1に示すように、結晶育成中に結晶の原料となる融液の中の酸素濃度を固体電界質を用いた酸素センサーを用いて結晶を作成している時に測定する。この測定データを用いて、酸素濃度の設定値との差信号を結晶とるつばの回転数等のいくつかの操作条件に負帰還制御することにより、所望の酸素濃度を持つ結晶育成が可能となった。具体的には、結晶育成方向の酸素

濃度が所望の範囲で一定な結晶を作成することが可能となった。

【0011】使用した酸素センサーは固体電界質を用いるもので、固体電界質としては例えば ZrO_2-CaO などが使用でき、参照電極としては Ni/NiO などを用いた。

【0012】

【実施例】本発明の一実施例について以下に示す。

【0013】（実施例1）石英るつぼを用いて5インチ径シリコン結晶をチョクラルスキー法により育成する場合を示す。固体電界質を用いた酸素センサーにより、結晶育成時間にともなって変化していく融液中の酸素濃度を起電力として検出した。この電圧をあらかじめ設定した酸素濃度に匹敵する電圧値との差として検出し、この信号をるつぼの回転数を決定するモーターにフィードバックした。すなわち、結晶育成開始時には16rpmであったるつぼ回転数を、融液中の酸素濃度の低下を検出し、その濃度に対応させて最大24rpm迄増加させた。

【0014】この結果、結晶育成の初期から終了時に至るまで、酸素濃度が $(1 \pm 0.05) \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ のシリコン結晶が得られた。

【0015】（実施例2）石英るつぼを用いて4インチ径シリコン結晶をチョクラルスキー法により育成する場合を示す。酸素濃度が結晶育成時間にともなって変化していくことを、固体電界質を用いた酸素センサーにより起電力として検出する。この電圧をあらかじめ設定した酸素濃度に匹敵する電圧値の差として検出し、これを用いてるつぼ加熱用電源の電力にフィードバックする。これにより、石英るつぼ壁からの酸素の溶解量を制御し、るつぼ中の酸素の溶解量を $(1 \pm 0.03) \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ の一定量に保つことができた。これにより長手方向に均一化することが可能となった。

【0016】（実施例3）石英るつぼを用いて6インチ径シリコン結晶をチョクラルスキー法により育成する場合を示す。固体電界質を用いた酸素センサーにより、結晶育成時間にともなって変化していく融液中の酸素濃度を起電力として検出した。この電圧をあらかじめ設定した酸素濃度に匹敵する電圧値との差として検出し、この信号をるつぼとヒーターとの相対位置を変化するようにフィードバックした。具体的には以下のように行った。すなわち、結晶育成開始の際にはヒーターの最高温部を融液の液面から15mmのところに設置した。結晶育成の進行に伴う液面の降下により、ヒーターと融液面の相対位置が変化し、ヒーター最高温部は液面に近いところに相対的に移動して対流の強さを徐々に弱くし、この結果、融液中の酸素濃度は当初の $6 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ から減少し $4 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ となった。

【0017】ここで、酸素センサーを作用させ、あらかじめ設定した $6 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ に相当する起

電力が得られるようヒーター位置を当初の位置より10mm下げて対流を活性化し、融液中の酸素濃度を増加させた。これにより、結晶中の引き上げ軸方向の酸素濃度を $(1 \pm 0.07) \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲で均一にすることが可能となった。

【0018】（実施例4）12インチ直径のシリコン結晶を、磁束の方向が結晶の育成方向と平行な縦磁場で育成する場合を示す。磁場の強さを結晶育成開始時においては、固液界面での融液中の酸素濃度が振動的になることを防げる最小の値である350ガウスとした。結晶育成開始時の融液中の酸素濃度は $3 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ であった。結晶育成の進行に伴い融液の高さが低くなるに伴い酸素センサーにより検知される融液の酸素濃度が $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ まで減少した。そこで、るつぼとヒーターとの相対位置を変化させ、結晶育成が開始時と比較し、ヒーターの最高温度の位置が15mm下方となるようにした。これにより、結晶中の酸素濃度は結晶育成開始時の $3 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ までに回復した。しかし、対流の強度が強くなったために融液中の酸素濃度は振動的になった。そこで印加する磁場を380ガウスまで増加したところ、酸素センサーで検出される酸素濃度の振動現象は停止し、シリコン中に酸素濃度が振動することによる成長縞の発生が止まった。この結果結晶育成方向に酸素濃度が $(2.5 \pm 0.07) \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ と均一なシリコン結晶が得られ、かつ成長縞の発生も抑制できた。

【0019】（実施例5）12インチ直径のシリコン結晶を、磁束の方向が結晶の育成方向と平行な横磁場で育成する場合を示す。磁場の強さを結晶育成開始時においては、固液界面での融液中の酸素濃度が振動的になることを防げる最小の値である350ガウスとした。結晶育成開始時の融液中の酸素濃度は $3 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ であった。結晶育成の進行に伴い融液の高さが低くなるに伴い酸素センサーにより検知される融液の酸素濃度が $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ まで減少した。そこで、るつぼとヒーターとの相対位置を変化させ、結晶育成が開始時と比較し、ヒーターの最高温度の位置が15mm下方となるようにした。これにより、結晶中の酸素濃度は結晶育成開始時の $3 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ までに回復した。しかし、対流の強度が強くなったために融液中の酸素濃度は振動的になった。そこで印加する磁場を380ガウスまで増加したところ、酸素センサーで検出される酸素濃度の振動現象は停止し、シリコン中に酸素濃度が振動することによる成長縞の発生が止まった。この結果結晶育成方向に酸素濃度が $(2.2 \pm 0.07) \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ なシリコン結晶が得られ、かつ成長縞の発生も抑制できた。

【0020】（実施例6）フローティングゾーン法により5インチ直径のシリコン結晶を育成する場合を示す。結晶中の酸素濃度を、気相からの酸素の溶剤と酸素の融

液からの蒸発とをバランスさせて $8 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ とするために、気相中の酸素分圧を 0.002 気圧とした。融体部に酸素センサーを挿入して、融液中の酸素濃度を測定した。ヒーターパワーの変動により融液中の酸素濃度が変動したが、これを酸素センサーで検出し、気相中の酸素分圧を制御することにより、融液中の酸素濃度を一定に保つことができた。

【0021】これにより結晶育成開始から終了時まで、酸素濃度が $(2.1 \pm 0.07) \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ のシリコン単結晶を得ることができた。

【0022】

*【発明の効果】本発明によれば、結晶育成時における結晶中の酸素濃度の変動を、融液中の酸素濃度をその場で測定し、それをするつぼの回転数など成長育成条件系にフィードバックすることにより、酸素濃度が結晶育成の長手方向に均一で、また成長縞の発生が抑制された結晶中において酸素濃度の変動の無い均一なシリコン結晶が得られる。

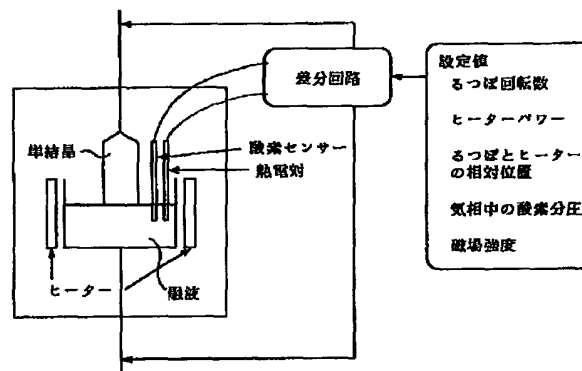
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例である酸素センサーを用いた結晶育成装置の構成を示す図。

10

*

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

G 0 1 N 27/411

H 0 1 L 21/208

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 L 21/208

G 0 1 N 27/58

技術表示箇所

P

C

(72)発明者 向井 楠宏

福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号 九州工業大学内